

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-158652

(43)Date of publication of application : 15.06.1999

---

(51)Int.Cl. C23C 22/63  
C23F 11/00  
// H01M 4/02  
H01M 4/64

---

(21)Application number : 09-322702

(71)Applicant : FURUKAWA CIRCUIT FOIL KK

(22)Date of filing : 25.11.1997

(72)Inventor : OGURO RYOICHI  
NAKAOKA TADAO  
SUZUKI AKITOSHI

---

## (54) PRODUCTION OF ELECTRODE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve rust-preventing property and to maintain required adhesion even in the presence of an electrolytic solution by performing rust-preventing treatment of the surface of a copper foil by the use of an alkaline chromating bath.

SOLUTION: It is preferable to use a chromating bath which is 8-13 in pH and the temp. of which is 15-50° C. It is preferable that rust-preventing treatment is carried out by subjecting a copper foil to be treated to immersion in the chromating bath for 3-30 sec or to cathode electrolytic treatment in the bath. The immersion process enables treatment by means of simplified equipment; on the other hand, the cathode electrolytic treatment can improve the properties of the resultant copper foil to a greater extent though it requires large-scale equipment. Accordingly, either can be selected according to the degree of desired properties. It is preferable that the thickness of the film formed by the rust-preventing treatment includes (0.005 to 0.032) mg/dm<sup>2</sup> of chromium. By using the copper foil obtained by the above treatment for an electrode for secondary battery, reduction in discharge capacitance can be prevented even if electric charge and discharge are repeated.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.12.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-158652

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

C 2 3 C 22/63

C 2 3 C 22/63

C 2 3 F 11/00

C 2 3 F 11/00

Z

// H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

B

4/64

4/64

A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-322702

(71) 出願人 591056710

古河サーキットフォイル株式会社

東京都千代田区神田錦町 1 丁目 8 番地 9

(22) 出願日

平成 9 年 (1997) 11 月 25 日

(72) 発明者 小黒 了一

栃木県今市市荊沢 601 番地の 2 古河サー  
キットフォイル株式会社今市事業所内

(72) 発明者 中岡 忠雄

栃木県今市市荊沢 601 番地の 2 古河サー  
キットフォイル株式会社今市事業所内

(72) 発明者 鈴木 昭利

栃木県今市市荊沢 601 番地の 2 古河サー  
キットフォイル株式会社今市事業所内

(74) 代理人 弁理士 津国 肇 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 二次電池用電極材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な防錆力を有すると共に電解液の共存下でも所要の密着性を維持し得る、ひいては長期間の充放電サイクルを可能にする二次電池の負極集電体を提供する。

【解決手段】 二次電池の電極に用いられる銅箔の製造方法であって、該銅箔表面の防錆処理がアルカリ性のクロメート浴にて行われることを特徴とする。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 二次電池の電極に用いられる銅箔の製造方法であって、該銅箔表面の防錆処理がアルカリ性のクロメート浴にて行われることを特徴とする方法。

【請求項2】 前記のクロメート浴のpHが8～13である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記のクロメート浴の浴温が15～50℃である請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記の防錆処理がクロメート浴へ被処理銅箔を3～30秒間浸漬又は該浴中で陰極電解処理をすることにより行われる請求項2又は3に記載の方法。

【請求項5】 前記の防錆処理によって形成される皮膜が0.005～0.032mg/dm<sup>2</sup>のクロムを含有するものである請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】 前記の防錆処理を受ける銅箔が電解銅箔又は圧延銅箔である請求項5に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、二次電池の電極、特に負極集電体として用いられる銅箔の製造方法に関し、特にリチウムイオン二次電池用のその製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 近年、携帯電話、ビデオカメラ、ノート型パソコン等のポータブル機器の普及に伴い、小型で大容量の二次電池に対する需要が高まっている。現在、使用量の多い二次電池はニッケル-カドミウム電池及びニッケル-水素電池であるが、軽量でエネルギー密度の高いリチウムイオン電池に対する需要は著しく、1996年には二次電池の1/3を占めるほどである。

【0003】 リチウムイオン二次電池は、通常、LiCoO<sub>2</sub>等のリチウムを含む化合物をアルミニウム箔上にバインダーと共にコーティングしたものを正極にし、負極にはリチウムを含まない炭素質材料（負極活物質）をバインダーと共に銅箔上にコーティングしたものが使用される。

【0004】 前記の銅箔としては、鋳造にて製造された銅の鋳塊に圧延処理を施して箔状にした「圧延銅箔」と、硫酸銅を主成分とする溶液を電解してチタン等からなる陰極ドラム上に銅を析出させ、これを連続的に引きはがして製造する「電解銅箔」がある。

【0005】 これらの銅箔は、その表面に防錆処理が施された上で利用される。

【0006】 この防錆処理としては、ベンゾトリアゾールに代表されるアゾール系誘導体を用いる有機防錆処理と、無水クロム酸に代表されるクロム化合物系の溶液を用いるクロメート処理が一般的に行われている。

【0007】 しかしながら、有機防錆処理を施したものは、負極活物質のコーティング工程（先ず、一方の面に負極活物質をバインダーと共に塗工し、乾燥させた上

で、もう一方の面に同様の操作を行う）において、一回目の乾燥操作時に乾燥雰囲気暴露している面が酸化変色を起こし、該面銅箔と負極活物質との密着性が低下し、極端な場合、同工程中で負極活物質が剥離するというトラブルを引き起こす。

【0008】 また、有機防錆処理を施したものは、一般に防錆力が弱いので実用的な防錆力を得るためには防錆皮膜を厚くする必要があるが、電池に組み込んだ後で電解液の浸透により該皮膜の密着性が徐々に低下し、充放電サイクルを繰り返していると突然電圧が低下する、という問題を引き起こすこともある。

【0009】 一方、クロメート処理は、一般に、銅箔を無水クロム酸の酸性溶液に浸漬したり、該浴中で陰極電解処理を行うことによってなされている。この処理にて得られる防錆皮膜は防錆力に優れていると共に負極活物質のコーティング工程にて酸化変色を起こさない、という利点を有しているが、該活物質との密着性は満足し得るものではない（同工程直後で負極活物質が剥離するというトラブルがままある）。

**【0010】**

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の技術の課題を解決するためになされたものであって、良好な防錆力を有すると共に電解液の共存下でも所要の密着性を維持し得る、ひいては長期間の充放電サイクルを可能にする二次電池の負極集電体を提供することを目的とする。

**【0011】**

【課題を解決するための手段】 本発明は、二次電池の電極に用いられる銅箔の製造方法であって、該銅箔表面の防錆処理がアルカリ性のクロメート浴にて行われることを特徴とする。

【0012】 ここで、前記のクロメート浴のpHは8～13であることが好ましい。該浴のpHが8未満では処理後の銅箔表面の液弾き（定義は後記の実施例の記載参照）が顕著になってしまい、一方、pHが13を越えると処理後の銅箔表面にアルカリ残留痕が著しく多くなり、また経時において吸湿が進行し酸化変色や錆発生を生ずる原因となるからである。

【0013】 また、前記のクロメート浴の浴温は15～50℃であることが好ましい。該浴の浴温が15℃未満では、特に、浸漬法を適用した場合に所定のクロム下限量を得ることができない場合があるし、一方、該浴温が50℃を越えると所定のクロム上限量を越えてしまう場合があるからである。

【0014】 更に、前記の防錆処理はクロメート浴へ被処理銅箔を3～30秒間浸漬又は該浴中で陰極電解処理することにより行われることが好ましい。ここで、浸漬法は、簡易な設備で処理ができるし、一方、陰極電解処理は浸漬法に比し設備的には大掛かりになるが、得られる銅箔の示す特性が相対的に優れているので、より高い

特性が所望されているか否かに応じて適宜選択すればよい。尚、規定された該浴への浸漬時間又は電解処理時間は、3秒未満では所定のクロム下限量を得ることができない場合があるし、一方、30秒を越えると所定のクロム上限量を越えてしまう場合があるからである。

【0015】更に又、前記の防錆処理によって形成される皮膜の厚みは、 $0.005 \sim 0.032 \text{ mg/dm}^2$ のクロムを含有するものであることが好ましい。該皮膜の厚みが $0.005 \text{ mg-Cr/dm}^2$ 未満では負極活物質の密着性は問題ないが防錆力が劣り、更に負極活物質のコーティング工程（乾燥温度： $160^\circ\text{C}$ 前後）での酸化変色を起こすし、 $0.032 \text{ mg-Cr/dm}^2$ を越えると防錆力は問題ないが負極活物質の密着性が低下する傾向を示すからである。

【0016】尚、前記の防錆処理を受ける銅箔は電解銅箔であってもよいし、また圧延銅箔であってもよい。本発明の方法では、銅箔の種類を選ばないからである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を実施例に基づいて更に詳しく説明する。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0018】実施例1

電解銅箔（厚さ： $10 \mu\text{m}$ ；古河サーキットフオイル（株）製）を無水クロム酸のアルカリ溶液（無水クロム酸： $6 \text{ g/l}$ ；水酸化ナトリウム： $15 \text{ g/l}$ ； $\text{pH}$ ： $12.5$ ；浴温： $25^\circ\text{C}$ ）に5秒間浸漬し、該銅箔の両面に防錆皮膜を形成させた。該皮膜の厚みは、光沢面側（陰極ドラム側）が $0.024 \text{ mg-Cr/dm}^2$ 、粗面側（電解浴側）が $0.018 \text{ mg-Cr/dm}^2$ であった。

【0019】得られた防錆皮膜付き銅箔の特性を下記の項目についてそれぞれ評価した。

#### 【0020】（1）防錆力

恒温恒湿槽（温度： $40^\circ\text{C}$ ；相対湿度： $90\%$ に設定）の中に該銅箔を入れ、酸化変色及び錆の発生程度の経時変化を目視観察した。評価は、変色が無く最も良好なものをAとし、酸化変色の程度に応じて $A > B > C > D > E$ の順に評価付けした。

#### 【0021】（2）液弾き性

該銅箔表面に1-メチル-2-ピロリドン溶液を綿棒にて塗布し、液弾きの度合いを目視観察した。液弾きがまったくない状態（該銅箔表面の濡れ性が最も良好なことを示す）をAとし、弾きの程度に応じて $A > B$ （若干弾きあり） $> C$ （弾きあり） $> D$ （弾き顕著）の順に評価付けした。

#### 【0022】（3）密着力

カーボン粒子（ $D_{50} = 28 \mu\text{m}$ ）のペースト（バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを、溶剤として1-メチル

-2-ピロリドン溶液（濃度： $99 \text{ wt}\%$ 以上）をそれぞれ用いた。配合比はカーボン：バインダー：溶剤 $= 4.5 \text{ g} : 0.5 \text{ g} : 5.0 \text{ ml}$ である）を該銅箔の表面に均一にコーティングし、加圧し、乾燥させた（カーボン含有層の厚み： $40 \sim 50 \mu\text{m}$ ）。該カーボン含有層の表面に鋭利なナイフにて $1 \text{ mm}$ 間隔で縦横に碁盤目状の切り込みを入れ、その上にポリエステルテープを指先の腹部を適度な圧で押しつけることで密着させ、該テープを引きはがす際に該テープに該カーボン含有層の剥離付着物が無いものをAとし、付着の程度に応じて $A > B > C > D > E$ の順に評価付けした。

#### 【0023】（4）酸化変色耐性

オープン（温度： $140^\circ\text{C}$ 、 $160^\circ\text{C}$ 及び $180^\circ\text{C}$ に設定）中で10分間加熱した後取り出した該銅箔の表面の酸化程度を目視観察した。酸化変色を起こさなかったものをAとし、変色の程度に応じて $A > B > C > D > E$ の順に評価付けした。

【0024】結果を表1に示す。

#### 【0025】実施例2

浸漬法に代え陰極電解処理法（陰極：被処理銅箔、対極陽極：酸化イリジウム被覆チタン板、陰極電解電流密度： $0.3 \text{ A/dm}^2$ 、処理時間： $3.5$ 秒）を採用し、処理後の該銅箔表面を水洗した以外、実施例1と同様にしてクロメート防錆処理を施した銅箔を作製し、実施例1と同様の特性評価を行った。結果を表1に示す。尚、得られた皮膜の厚みは、光沢面側（陰極ドラム側）が $0.022 \text{ mg-Cr/dm}^2$ 、粗面側（電解浴側）が $0.020 \text{ mg-Cr/dm}^2$ であった。

#### 【0026】比較例1

クロメート処理浴を酸性浴（無水クロム酸： $3.0 \text{ g/l}$ ； $\text{pH}$ ： $1.7$ ；浴温： $25^\circ\text{C}$ ）とした以外、実施例1と同様にしてクロメート防錆処理を施した銅箔を作製し、実施例と同様の特性評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0027】比較例2

クロメート処理浴をベンゾトリアゾール浴（ベンゾトリアゾール： $250 \text{ ppm}$ ）とした以外、実施例1と同様にして有機防錆処理を施した銅箔を作製し、実施例と同様の特性評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0028】比較例3

クロメート処理浴を比較例1のそれとした以外、実施例2と同様にしてクロメート防錆処理を施した銅箔を作製し、実施例と同様の特性評価を行った。結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

表 1

	特性 1			特性 2	特性 3	特 性 4		
	48	72	96			140	160	180
実施例 1	A	A	B	A	A	A	A	D
実施例 2	A	A	A	A	A	A	A	C
比較例 1	A	A	B	C	D	A	A	D
比較例 2	A	B	D	A	A	B	E	E
比較例 3	A	A	A	D	D	A	A	C

## 〔備考〕

1. 特性は、1が「防錆力」であり、2が「液弾き性」であり、3が「密着力」であり、4が「酸化変色耐性」である。
2. 特性 1 における数字は、経過時間 (Hr) である。
3. 特性 4 における数字は、温度 (℃) である。

## 【0030】

【発明の効果】上記の通り、本発明の方法によれば、優れた防錆力を有すると共に負極活物質の長期密着性を備

えた二次電池用負極集電体材料を提供することができるので、充放電の繰返しストレスによっても放電容量の低下が少ない二次電池を提供することができる。